

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 1 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 7 4 7 5 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 7 4 7 5 8]

REC'D 13 JUL 2004

WIPO PCT

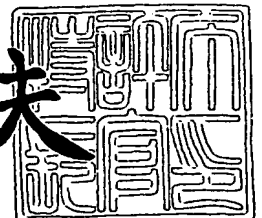
出 願 人 バイエル・クロツプサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト
Applicant(s):

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 3 3 9 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 200306041

【提出日】 平成15年 6月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 A01N

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県小山市花垣町 2-8-24

 【氏名】 渡辺 幸喜

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県小山市駅東通り 2-11-1

 【氏名】 三原 純

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県小山市犬塚 1-34-8

 【氏名】 山崎 大鋭

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県小山市駅南町 1-5-7

 【氏名】 大津 悠一

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県河内郡南河内町緑 6-14-4

 【氏名】 渋谷 克彦

【発明者】

 【住所又は居所】 栃木県小山市西城南 4-16-1

 【氏名】 下城 英一

【特許出願人】

 【識別番号】 302063961

 【氏名又は名称】 バイエル・クロツプサイエンス・アクチエンゲゼルシャ
フト

【代理人】

【識別番号】 100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019666

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

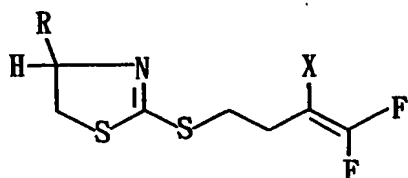
【書類名】 明細書

【発明の名称】 殺センチュウ性チアゾリン含有フルオロブテン類

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式

【化 1】



式中、

Rはメチル又はエチルを示し、そして

Xは水素又はフルオルを示す、

で表されるチアゾリン含有フルオロブテン類。

【請求項 2】 Rがメチルを示し、そしてXが水素又はフルオルを示す請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】 Rがメチルを示し、そしてXが水素を示す請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のチアゾリン含有フルオロブテン類を有効成分として含有する殺センチュウ剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なチアゾリン含有フルオロブテン誘導体及びその殺センチュウ剤としての利用に関する。

【0002】

【従来の技術】

特許文献 1 には、ある種のポリハロアルケン化合物が殺センチュウ活性を有することが記載されている。

【0003】

さらに、特許文献2には、ある種のトリフルオロプロテニル化合物が殺センチュウ活性を有すること；特許文献3には、ある種のヘテロ環式化合物が殺センチュウ活性を有すること；特許文献4には、殺センチュウ性フルオロアルケニルチオヘテロ環誘導体の製法；そして特許文献5には、4,4-ジフルオロプロテニル化合物が殺センチュウ活性を有することがそれぞれ記載されている。

【0004】**【特許文献1】**

WO 86/07590パンフレット

【0005】**【特許文献2】**

米国特許第3,513,172号明細書

【0006】**【特許文献3】**

英国特許公開第2,293,380号明細書

【0007】**【特許文献4】**

WO 95/4727パンフレット

【0008】**【特許文献5】**

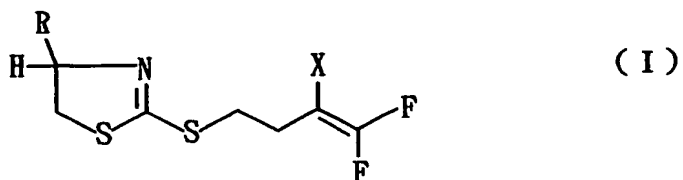
WO 95/24403パンフレット

【0009】**【発明の開示】**

本発明者らは、今回、下記式(I)で表されるチアゾリン含有フルオロプロテン誘導体が優れた殺センチュウ活性を有することを見い出した。

【0010】

【化2】



【0011】

式中、

Rはメチル又はエチルを示し、そして

Xは水素又はフルオールを示す。

【0012】

上記式 (I) の化合物は、例えば、下記の製法 a) により合成することができる。

製法 a) : 式

【0013】

【化3】



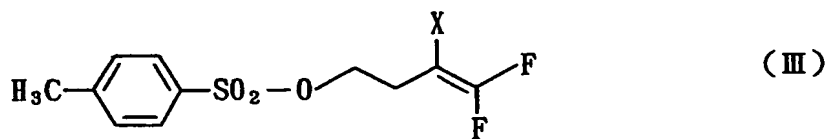
【0014】

式中、Rは前記と同義である、

で表される化合物を式

【0015】

【化4】



【0016】

式中、Xは前記と同義である、

で表される化合物と反応させる方法。

【0017】

本発明の式 (I) の化合物は、強力な殺センチュウ活性を有しており、且つ各種作物に対して良好な親和性を現す。

【0018】

本発明によれば、式 (I) の化合物は、驚くべきことには、前記の公知文献に記載の本発明の化合物に類似する化合物と比較し、極めて卓越した殺センチュウ作用を現す。中でも、前記したとおり、本発明の式 (I) の化合物は、WO 86/07590パンフレットに記載のポリハロアルケン化合物に概念上包含されるものであるが、上記WO 86/07590パンフレットには、本発明の式 (I) の化合物は具体的に開示されていない。そして本発明の式 (I) の化合物は、WO 86/07590パンフレットに具体的に記載された類似する化合物と比較して、極めて優れた殺センチュウ作用を現すことが認められている。

【0019】

本発明の式 (I) の化合物において、

Rがメチルを示し、そしてXが水素又はフルオルを示す、
場合の化合物を好適なものとして挙げることができる。

【0020】

中でも、式 (I) の化合物において、

Rがメチルを示し、そしてXが水素を示す、
場合の化合物が特に好適である。

【0021】

本発明の式 (I) の化合物は、チアゾリン環の4位の炭素原子をキラル中心とした光学異性体を有しており、本発明の式 (I) の化合物は、これらの光学異性体ならびにこれらの混合物を包含するものである。

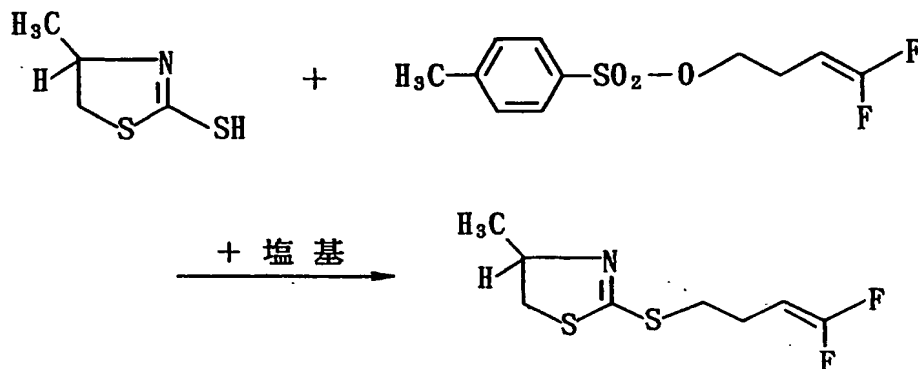
【0022】

本発明の式 (I) の化合物を製造するための製法 a) は、原料として、例えば4-メチル-2-チアゾリン-2-チオールと4,4-ジフルオロ-3-ブテニル-4-メチルベンゼンスルホネートを用いる場合、下記の反応式で表すことが

できる。

【0023】

【化5】



【0024】

前記製法 a) において原料として用いられる式 (I I) の化合物は、例えば、米国特許第 2 3 6 4 3 9 8 号明細書に記載される公知の化合物を含み、そしてこの米国特許明細書に記載される方法、すなわち、後記合成参考例に示すとおり、2-アミノ-1-プロパノールを二硫化炭素と反応させて 4-メチル-2-チアゾリン-2-チオールを得る方法に準じて合成することができる。

【0025】

式 (I I) の化合物の具体例としては、

4-メチル-2-チアゾリン-2-チオール、

(R)-又は (S)-4-メチル-2-チアゾリン-2-チオール、

4-エチル-2-チアゾリン-2-チオール、

(R)-又は (S)-4-エチル-2-チアゾリン-2-チオール

などが挙げられる。

【0026】

上記のうち、光学異性の R-体及び S-体は、前記の 2-アミノ-1-プロパノールの相応する公知の光学異性体と二硫化炭素との反応により容易に得ることができる。

【0027】

式 (I I I) の化合物は、WO 95/24403 パンフレットに記載される公知の化合物を含み、そして後記合成参考例に示す上記 WO 95/24403 パンフレットに記載の方法に準じて容易に得ることができる。

【0028】

式 (I I I) の化合物の具体例としては、

4,4-ジフルオロ-3-ブテニル-4-メチルベンゼンスルホネート、
3,4,4-トリフルオロ-3-ブテニル-4-メチルベンゼンスルホネート
などが挙げられる。

【0029】

前記製法 a) の反応は適当な希釈剤の存在下に実施することができ、その際に使用しうる希釈剤の例としては、脂肪族、環脂肪族および芳香族炭化水素類、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、リグロイン、ベンゼン、トルエン、キシレン等；エーテル類、例えば、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等；ケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等；ニトリル類、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、アクリロニトリル等；酸アミド類、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0030】

反応は酸結合剤の存在下で行うことができ、その際に使用しうる酸結合剤としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩およびアルコラート等や、第3級アミン類、例えば、トリエチルアミン、ジエチルアニリン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデク-7-エン (DBU) 等を挙げることができる。

【0031】

反応は実質的に広い温度範囲内において実施することができるが、一般には、約0～約180℃、好ましくは約20～約120℃の範囲内の温度が適当である。また、該反応は常圧下で行うことが望ましいが、場合によっては加圧下または

減圧下で実施することもできる。

【0032】

そして、例えば、式 (I I) の化合物 1 モルに対し、0.7～1.2 モルの式 (I I I) の化合物を、0.9～1.1 モルの酸結合剤、例えば炭酸カリウムの存在下に、希釈剤、例えばアセトニトリル中で加熱還流下に反応させることにより、本発明の式 (I) の化合物を得ることができる。

【0033】

本発明の式 (I) の化合物において、X がフルオルを示す場合の化合物は、別法として、前記式 (I I) の化合物を 4-ブromo-1,1,2-トリフルオロ-1-ブテンと反応させることによって容易に得ることができる。ここで使用される 4-ブromo-1,1,2-トリフルオロブテンは、例えば、WO 86/07590 パンフレットに記載されている既知の化合物であり、また、この反応は上記 WO パンフレットに記載されている方法に準じて行うことができる。

【0034】

本発明の式 (I) の化合物は、センチュウ類に対し強力な防除作用を現す。従って、それらは殺センチュウ剤として例えば農林業分野で有効に使用することができる。そして、本発明の式 (I) の化合物は、作物に対して薬害を与えることなく、有害センチュウ類に対して的確な防除効果を発揮することができる。

【0035】

本発明の式 (I) の活性化合物を適用しうるセンチュウ類としては、例えば、ネグサレセンチュウ類 (*Pratylenchus* spp.)、ジャガイモシストセンチュウ (*Globodera rostochiensis* Wollenweber)、ダイズシストセンチュウ (*Heterodera glycines* Ichinohe)、ネコブセンチュウ類 (*Meloidogyne* spp.)、イネシンガレセンチュウ (*Aphelenchoides basséyi* Christie)、マツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus xylophilus*) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

本発明の活性化合物は、それらの商業上有用な製剤の形態又はそれらの製剤から調製された使用形態で、他の活性化合物、例えば、殺虫剤、殺菌剤、殺ダニ剤

、殺カビ剤などとの混合剤として存在することもできる。ここで、殺虫剤としては、例えば、有機リン剤、カーバメート剤、カーボキシレート系薬剤、クロル化炭化水素系薬剤、クロロニコチニル系薬剤、微生物が生産する殺虫性物質等を挙げることができる。

【0037】

さらに、本発明の活性化合物は、共力剤との混合剤としても存在することができる。かかる製剤及び使用形態は、商業上有用なものとして挙げることができる。該共力剤はそれ自体活性である必要はなく、活性化合物の作用を増強するような化合物である。

【0038】

本発明の活性化合物の商業上有用な製剤又は使用形態における含有量は、広い範囲内で変えることができる。本発明の式(I)の活性化合物の使用時の濃度は、一般に0.000001～100重量%、好ましくは0.00001～1重量%の範囲内とすることができる。

【0039】

本発明の活性化合物は通常の製剤形態にすることができる。その形態としては、例えば、液剤、エマルジョン、水和剤、顆粒状水和剤、懸濁剤、粉剤、泡沫剤、ペースト、粒剤、活性化合物浸潤—天然及び合成物、マイクロカプセル、くん蒸剤等を挙げることができる。

【0040】

これらの製剤は、それ自体既知の方法で製造することができ、例えば、活性化合物を、展開剤、即ち、液体状、液化ガス状又は固体状の希釈剤又は担体、並びに場合によっては界面活性剤、即ち、乳化剤及び／又は分散剤及び／又は泡沫形成剤と混合することによって製造することができる。展開剤として水を用いる場合には、例えば、有機溶媒を補助溶媒として使用することができる。

【0041】

液体状の希釈剤又は担体としては、例えば、芳香族炭化水素類（例えば、キシレン、トルエン、アルキルナフタレン等）、クロル化芳香族又はクロル化脂肪族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン類、塩化エチレン類、塩化メチレン等）、

脂肪族炭化水素類〔例えば、シクロヘキサン等、パラフィン類（例えば鉱油留分等）〕、アルコール類（例えば、ブタノール、グリコール及びそれらのエーテル、エステル等）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等）、強極性溶媒（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等）、水等を挙げることができる。

【0042】

液化ガス状の希釈剤又は担体は、常温常圧でガス状である物質を液化したものであり、その例としては、例えば、ブタン、プロパン、窒素ガス、二酸化炭素、ハロゲン化炭化水素類のようなエアゾール噴射剤等を挙げることができる。

【0043】

固体状の希釈剤としては、例えば、粉碎天然鉱物（例えば、カオリン、クレイ、タルク、チョーク、石英、アタパルガイド、モンモリロナイト、珪藻土等）、粉碎合成鉱物（例えば、高分散ケイ酸、アルミナ、ケイ酸塩等）などを挙げることができる。

【0044】

粉剤のための固体状担体としては、例えば、粉碎且つ分別された岩石（例えば、方解石、大理石、軽石、海泡石、白雲石等）、無機及び有機物粉の合成粒、有機物質（例えば、おがくず、ココヤシの実殻、とうもろこしの穂軸、タバコの茎等）の細粒体等を挙げることができる。

【0045】

乳化剤及び／又は泡沫剤としては、例えば、非イオン及び陰イオン乳化剤〔例えば、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アルコールエーテル（例えば、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、アリアルスルホン酸塩等）〕、アルブミン加水分解生成物等を挙げることができる。

【0046】

分散剤には、例えば、リグニンサルファイト廃液、メチルセルロース等が含まれる。

【0047】

固着剤も製剤（粉剤、粒剤、乳剤）に使用することができ、使用しうる固着剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、天然及び合成ポリマー（例えば、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート等）などを挙げることができる。

【0048】

着色剤を使用することもでき、その着色剤としては、例えば、無機顔料（例えば、酸化鉄、酸化チタン、プルシアンブルー等）、アリザリン染料、アゾ染料又は金属フタロシアニン染料のような有機染料、そして更に、鉄、マンガン、ボロン、銅、コバルト、モリブデン、亜鉛などの金属の塩のような微量元素を挙げることができる。

【0049】

該製剤は、一般には、前記活性成分を0.1～95重量%、好ましくは0.5～90重量%の範囲内の割合で含有することができる。

【0050】

次に、本発明の化合物の製造及び用途を下記の実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれのみに限定されるべきものではない。なお、「部」は特にことわらない限り「重量部」である。

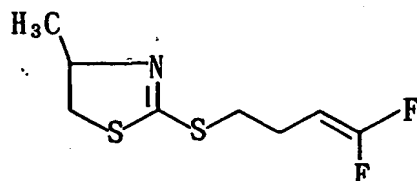
【0051】

【実施例】

合成例 1

【0052】

【化6】



【0053】

4-メチル-2-チアゾリン-2-チオール 1 g (7.51 mmol)、炭酸カリウム 1.24 g (9.01 mmol) および 4,4-ジフルオロ-3-ブテニ

ル-4-メチルベンゼンスルホネート 1.77 g (6.76 mmol) をアセトニトリル 30 ml に懸濁し、4 時間加熱還流した。沈殿物を除去後、濾液を減圧下に濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン:酢酸エチル=9:1) にて精製し、2-(4,4-ジフルオロ-3-ブテニルチオ)-4-メチル-2-チアゾリン 1.23 g を得た。 $n_D^{20}=1.5120$ 、収率 73%。

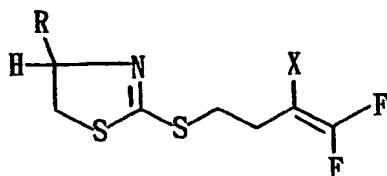
【0054】

上記と同様の方法により得られる本発明化合物を、下記第1表に合成例1の化合物とともに示す。

【0055】

【表 1】

第 1 表



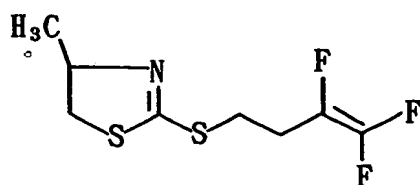
化合物 No.	R	X	立体化学性状	物性 n_D^{20}
1	CH ₃	H	ラセミ体	1.5120
2	CH ₃	H	R-体	1.5090
3	CH ₃	H	S-体	1.5230
4	C ₂ H ₅	H	ラセミ体	1.5095
5	CH ₃	F	ラセミ体	1.4945
6	CH ₃	F	S-体	1.4905
7	CH ₃	F	R-体	1.5020
8	C ₂ H ₅	H	R-体	1.5075
9	C ₂ H ₅	H	S-体	1.5092
10	C ₂ H ₅	F	ラセミ体	
11	C ₂ H ₅	F	R-体	
12	C ₂ H ₅	F	S-体	

【0056】

合成例 2 (別法)

【0057】

【化 7】



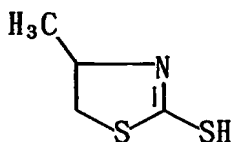
【0058】

4-メチル-2-チアゾリン-2-チオール 0.5 g (3.75 mmol)、炭酸カリウム 0.62 g (4.50 mmol) および 4-ブロモ-1,1,2-トリフルオロ-1-ブテン 0.64 g (3.38 mmol) をアセトニトリル 25 ml に懸濁し、4 時間加熱還流した。沈殿物を濾取後、濾液を減圧下に濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン:酢酸エチル=9:1) にて精製し、2-(3',4',4'-トリフルオロ-3'-ブテニルチオ)-4-メチル-2-チアゾリン 0.71 g を得た。 $n_D^{20}=1.4945$ 、収率 78%。

合成例 3 (原料)

【0059】

【化 8】



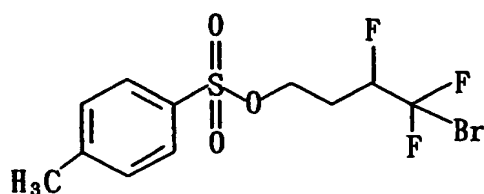
【0060】

水酸化ナトリウム 8 g (200 mmol) を水 14.4 g に溶解し、これに 2-アミノ-1-プロパノール 7.51 g (100 mmol) を加えた。さらに、二硫化炭素 21.32 g (280 mmol) を氷冷下に加え、混合液を 7 時間加熱還流した。冷後、濃塩酸で酸性とし、ジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタン層は無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。残渣をカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン:酢酸エチル=3:2) にて精製し、4-メチル-2-チアゾリン-2-チオール 4.68 g を得た。mp. 98-100°C、収率 35%。

合成例 4 (原料)

【0061】

【化9】



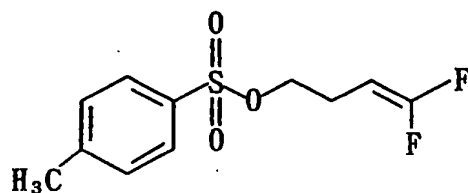
【0062】

p-トルエンスルホン酸銀24.92 g (89.30 mmol) と1,4-ジブ
ロモ-1,1,2-トリフルオロブタン24.10 g (89.30 mmol) とをア
セトニトリル200 ml に懸濁し、7時間加熱還流した。冷後、沈殿物を除去し
た。濾液を減圧下濃縮して得られた残渣に水を加え酢酸エチルで抽出した。酢酸
エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下に溶媒を留去した。残渣をカ
ラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン：酢酸エチル=6：1) に付し、4-ブ
ロモ-3,4,4-トリフルオロブチル-4-メチルベンゼンスルホネート27.7
7 gを得た。 $n_D^{20}=1.4888$ 、収率86%。

合成例5 (原料)

【0063】

【化10】



【0064】

4-ブロモ-3,4,4-トリフルオロブチル-4-メチルベンゼンスルホネ
ート27.77 g (76.89 mmol)、亜鉛55.3 g (845.76 mmol)
および触媒量のヨウ素をメタノール150 ml に懸濁し、2.5時間加熱還流し
た。冷後、沈殿物を除去し、減圧下で濾液を濃縮した後、残渣に酢酸エチルを加
え10%塩酸で洗浄した。酢酸エチル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧下
で溶媒を留去した後、残渣をカラムクロマトグラフィー (n-ヘキサン：酢酸エ
チル=6：1) にて精製し、4,4-ジフルオロ-3-ブテニル-4-メチルベ

ンゼンスルホネート 15.99 g を得た。 $n_D^{20} = 1.4885$ 、収率 79%。

試験例 1：ネコブセンチュウに対する試験（土壌ポット試験）

供試薬剤の調製：

活性化化合物 1 部を軽石 99 部の含浸させ微粒剤とする。

試験方法：

上記のようにして調製した供試薬剤を、サツマイモネコブセンチュウの汚染土壌に 10 ppm の薬量になるように加え、均一に攪拌混合して 1/5000 アールのポットに充填した。それにトマト（品種：栗原）の種子を 1 ポットあたり約 20 粒播種し、温室内で栽培し、4 週間後に根をそこなわないように抜き取り、以下の如くして根瘤指数及び防除効果を求めた。

【0065】

被害度 0：瘤をつくらない（完全な防除）

1：わずかに瘤をつくる

2：中程度に瘤をつくる

3：強度に瘤をつくる

4：最強度に瘤をつくる（無処理に相当する）

【0066】

【数 1】

$$\text{根瘤指数} = \frac{\Sigma (\text{被害度} \times \text{固体数})}{\text{全調査固体数} \times 4} \times 100$$

$$\text{防除効果} = \frac{(\text{無処理区の根瘤指数} - \text{処理区の根瘤指数})}{\text{無処理区の根瘤指数}} \times 100$$

【0067】

試験の結果、有効成分濃度 10 ppm で 100% の防除効果を示す化合物の代表例として、例えば、No. 1、2、3、4、5 が挙げられる。

製剤例 1（粒剤）

本発明化合物（No. 1）10 部、ペントナイト（モンモリロナイト）30 部

、タルク（滑石）58部及びリグニンスルホン酸塩2部の混合物に、水25部を加え、良く捏化し、押し出し式造粒機により10～40メッシュの粒状とし、40～50℃で乾燥して粒剤とする。

製剤例2（粒剤）

0.2～2mmに粒径分布を有する粘土鉱物粒95部を回転混合機に入れ、回転下、液体希釈剤とともに本発明化合物（No.1）5部を噴霧し均等にしめらせた後、40～50℃で乾燥して粒剤とする。

製剤例3（乳剤）

本発明化合物（No.2）30部、キシレン55部、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル8部及びアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム7部を混合攪拌して乳剤とする。

製剤例4（水和剤）

本発明化合物（No.2）15部、ホワイトカーボン（含水無晶形酸化ケイ素微粉末）と粉末クレーとの混合物（1：5）80部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部及びアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物3部を粉碎混合し、水和剤とする。

【0068】

【発明の効果】

本発明の新規な殺センチュウ性チアゾリン含有フルオロブテン類は、上記実施例及び試験例に示したとおり、一般的製法により容易に合成することができ、殺センチュウ剤として有用な作用を発現する。

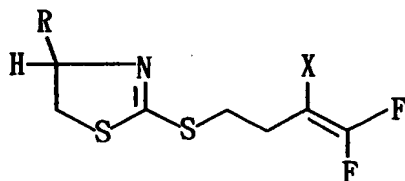
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い殺センチュウ活性を有し且つ作物に対して薬害を示さない新規なチアゾリン含有フルオロブテン類を提供する。

【解決手段】 式

【化1】



式中、

Rはメチル又はエチルを示し、そして

Xは水素又はフルオルを示す、

で表されるチアゾリン含有フルオロブテン類及びその殺センチュウ剤としての利用。

【選択図】 なし

特願 2003-174758

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[302063961]

1. 変更年月日

2002年11月 1日

[変更理由]

新規登録

住 所

ドイツ 40789 モンハイム・アルフレート・ノベール・シュト
ラーセ 50

氏 名

バイエル・クロツプサイエンス・アクチエンゲゼルシャフト